PAT-NO:

JP409020852A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 09020852 A

TITLE:

VINYL CHLORIDE-BASED RESIN MOLDING MATERIAL

PUBN-DATE:

January 21, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NODA, OSAYASU IMAI, KOUJI

AMANO, RYOZO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIN ETSU POLYMER CO LTD

INAX CORP

N/A N/A

APPL-NO:

JP07170651

APPL-DATE:

July 6, 1995

INT-CL (IPC): C08L027/06, C08K005/00 , C08L051/08 , C08L051/08

#### ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject molding by blending a vinyl  $\,$ 

chloride-based resin with a specific acrylic modified polyorganosiloxane, etc.,

not causing poor appearance resulting from occurrence of mold and bleed out of  $% \left( 1\right) =\left( 1\right) +\left( 1\right) +\left($ 

a lubricant, etc., excellent in moldability.

SOLUTION: This vinyl chloride-based resin molding material is obtained by

blending (A) 100 pts.wt. of a vinyl chloride-based resin with (B) 10-200

pts.wt. of a plasticizer, (C) 1-100 pts.wt. of an acrylic modified polyorganosiloxane obtained by subjecting (i) a polyorganosiloxane of formula I

[R<SP>1</SP> to R<SP>3</SP> are each a 1-20C hydrocarbon or halogenated

hydrocarbon; Y is an organic group containing a radically reactive group or SH group or both; Z<SP>1</SP> and Z<SP>2</SP> are each H, a lower alkyl or a group of formula II (R<SP>4</SP> and R<SP>5</SP> are as shown for R<SP>1</SP>; R<SP>6</SP> is as shown for R<SP>1</SP> or Y); (m) is a positive integer of &le;10,000; (n) is &ge; 1] and (ii) an acrylic acid ester or a mixture of the ester and a copolymerizable monomer to emulsion graft polymerization and (D) 0.1-5 pts.wt. of an antimicrobial/mildewproofing agent.

COPYRIGHT: (C) 1997, JPO

DERWENT-ACC-NO:

1997-140953

DERWENT-WEEK:

200425

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Vinyl! chloride resin moulding material

avoiding

plasticiser bleed out - comprises vinyl!

chloride resin,

plasticiser, acryl-modified

poly:organo:siloxane! and

antibacterial antifungal agent, for bathroom

material

INAX KK[INAE] , SHINETSU POLYMER KK[SHPL] PATENT-ASSIGNEE:

PRIORITY-DATA: 1995JP-0170651 (July 6, 1995)

PATENT-FAMILY:

JP 3517309 B2

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

April 12, 2004 N/A

007

C08L 027/06

JP 09020852 A January 21, 1997 N/A

007 C08L 027/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO

APPL-DATE

JP 3517309B2 N/A1995JP-0170651

July 6, 1995

JP 3517309B2 Previous Publ. JP 9020852

A/N

JP 09020852A N/A 1995JP-0170651

July 6, 1995

INT-CL (IPC): C08K005/00, C08L027/06 , C08L051/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09020852A

BASIC-ABSTRACT:

A vinyl chloride resin moulding material comprises:

- (1) 100 pts.wt. of vinyl chloride resin;
- (2) 10-200 pts.wt. of plasticiser;

3/7/05, EAST Version: 2.0.1.4

- (3) 1-100 pts.wt. of acryl-modified polyorganosiloxane obtained by emulsification-graft-polymerisation of:
- (a) organosiloxane of formula (I); and
- (b) acrylic acid ester or mixt. of acrylic acid ester and copolymerisable monomer; and
- (4) 0.1-5 pts.wt. of antibacterial and antifungal agent.

Z10-[-Si(R1)(R2)O-]m-[-Si(Y)(R3)O-]n-Z2 (I)

R1 - R3 = 1-20 C hydrocarbon group or halogenated hydrocarbon gp.;

Y = radical reactive gp, SH gp. or organic gp. having the both qps.;

Z1, Z2 = H, lower alkyl or -Si(R4)(R5)-R6;

m = not more than 10000; and

n= 1 or more.

USE - Used as material for e.g. kitchen, bathroom or toilet.

ADVANTAGE - The resin moulding material has improved mouldability and antifungal effect and does not cause bleed-out of plasticiser etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYVINYL CHLORIDE RESIN MOULD MATERIAL AVOID PLASTICISED BLEED

COMPRISE POLYVINYL CHLORIDE RESIN PLASTICISED ACRYL

MODIFIED POLY

ORGANO POLYSILOXANE ANTIBACTERIAL ANTIFUNGAL AGENT

BATHROOM

MATERIAL

DERWENT-CLASS: A14 A26 A93 D22 E19

CPI-CODES: A04-E02B; A04-E03B; A06-A00D; A08-M02; A08-P01; A10-E07B; D09-A01B;

E06-D05; E10-E02D1;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

D012 D711 F014 F710 M1 M116 M280 M320 M412 M511 M521 M530 M540 M781 M903 M904 M910 P220 P241 Q130

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

## (11)特許出顧公開番号

# 特開平9-20852

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

会社イナックス本社内 (74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

| (51) Int.CL <sup>6</sup> | 識別記号               | 庁内整理番号 | ΡI                                      |                 | ,                         | 技術表    | 大箇所 |  |
|--------------------------|--------------------|--------|---|-----------------|---------------------------|--------|-----|--|
| C08L 27/0                | 6 LFC              |        | C08L 27                                 | /06             | LFC                       |        |     |  |
| C08K 5/0                 | 0 KGP              |        | C08K 5                                  | /00             | KGP                       |        |     |  |
| C08L 51/08               | 8 LLS              |        | C08L 51                                 | /08             | LLS                       |        |     |  |
|                          | LLT                |        |   |                 | LLT                       |        |     |  |
|                          |                    |        | 審査請求                                    | 未請求             | 請求項の数1                    | OL (全  | 7 页 |  |
| (21)出廣番号                 | <b>特顧平7-170651</b> |        | (71)出顧人                                 | 0001901<br>信越ポリ | 16<br>)マ <del>ー株式会社</del> |        |     |  |
| (22) 出顧日                 | 平成7年(1995)7)       | 月6日    | 東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号<br>(71)出顧人 000000479 |                 |                           |        |     |  |
|                          |                    |        |   |                 | ヒイナックス<br>潜市鯉江本町!         | 5丁目1番地 | 1   |  |
|                          |                    |        | (72)発明者                                 | 野田 伯東京都中        | 逐康<br>中央区日本樹本             | 74丁目3番 | 5号  |  |
|                          |                    |        |   | 信越术!            | ノマー株式会社ス                  | 杜内     |     |  |
|                          |                    |        | (72)発明者                                 | 今井 1            | 迚                         |        |     |  |
|                          |                    | •      |   | 爱知県常            | 諸滑市健江本町:                  | 5丁目1番地 | 株式  |  |

## (54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂成形材料

### (57)【要約】 (修正有)

【課題】カビの発生や潤滑剤等のブリードアウトによる 成形品の外観不良を起こさない成形性に優れた塩化ビニ ル系樹脂成形材料を提供する。

【解決手段】この塩化ビニル系樹脂成形材料は、(1)塩化ビニル系樹脂 100重量部に対し、(2)可塑剤10~200重量部と、(3)(a)ポリオルガノシロキサンと、(b)アクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルとこれと共重合可能な単量体との混合物とを、乳化グラフト重合させて得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサン1~100重量部と、(4)抗菌・防カビ剤 0.1~5重量部とを、配合してなるものである。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)塩化ビニル系樹脂 100重量部に対し、(2)可塑剤10~200重量部と、(3)(a)下記一般式(化1)で表されるポリオルガノシロキサンと、(b)アクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルとこれと共重合可能な単量体との混合物とを、乳化グラフト重合させて得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサン1~100重量部と、(4)抗菌・防カビ剤 0.1~5重量部とを、配合してなることを特徴とする塩化ビニル系樹脂成形材料。

#### 【化1】

$$Z' \circ \begin{pmatrix} R' \\ S & i \circ \\ R^* \end{pmatrix}_{\mathbb{R}} \quad \begin{pmatrix} Y \\ S & i \circ \\ R^* \end{pmatrix}_{n} Z'$$

[式中のR¹、R² およびR³ はそれぞれ同一または異なる炭素数1~20の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、Yはラジカル反応基、SH基またはその両方を持20つ有機基、Z¹ およびZ² はそれぞれ同一または異なる水素原子、低級アルキル基または下記一般式(化2)で表される基、■は10,000以下の正の整数、nは1以上の正の整数である]

#### 【化2】

(式中のR<sup>4</sup> およびR<sup>6</sup> はそれぞれ同一または異なる炭素数1~20の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、R<sup>6</sup> は炭素数1~20の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基、またはラジカル反応基、SH基もしくはその両方を持つ有機基である)

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明はキッチン、バスルーム、トイレ等に使用される軟質塩化ビニル系樹脂成形品として有用な、抗菌・防カビ性に優れると共に潤滑剤によるブリードアウトがなく、タッチ感の良い塩化ビニル系樹脂成形材料に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来、軟質塩化ビニル系樹脂成形品は良好な成形性、柔軟性を持つことから、キッチン、バスルーム、トイレ等に広く使用されてきた。しかし、これらの成形品は高湿度のもとで使用されたり水に濡れる可能性が高いため、カビが生えて成形品の外観を損ねることがあった。また、このカビは衛生面からも好ましくない 50

ため、これまでは軟質塩化ビニル系樹脂に抗菌・防力ビ 剤を添加混合してカビの発生を抑制させる方法が取られ てきた。しかし、抗菌・防カビ力を高めるには抗菌・防 カビ剤を多量に使用しなければならず、それには抗菌・ 防カビ剤が高価なことから経済的な制約があった。しか も、大量使用は成形性、色調、毒性等の問題があって好 ましくない。他方、シリコーンオイルや脂肪酸アミド等 の潤滑剤を添加することではっ水性を持たせ、抗菌・防 カビ剤の添加量を抑制する方法も提案されたが、潤滑剤 の大量使用により成形性を悪化させたり潤滑剤のブリー ドアウトにより成形性の外観を損ねることがあった。 【0003】

2

## 【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の 目的は、カビの発生や潤滑剤等のブリードアウトによる 成形品の外観不良を起こさない成形性に優れた塩化ビニ

ル系樹脂成形材料を提供するにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明による塩化ビニル系樹脂成形材料は、(1)塩化ビニル系樹脂 100重量部に対し、(2)可塑剤10~200重量部と、(3)(a)下記一般式(化3)で表されるポリオルガノシロキサンと、(b)アクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルとこれと共重合可能な単量体との混合物とを、乳化グラフト重合させて得られるアクリル変性ポリオルガノシロキサン1~100重量部と、(4)抗菌・防カビ剤 0.1~5重量部とを、配合してなることを特徴とするものである。

[0005]

30 【化3】

$$Z^{1} = 0 \begin{pmatrix} R^{1} \\ \vdots \\ S & i & 0 \\ \vdots \\ R^{n} \end{pmatrix}_{\mathbf{R}} \begin{pmatrix} Y \\ \vdots \\ S & i & 0 \\ \vdots \\ R^{n} \end{pmatrix}_{\mathbf{n}} Z^{n}$$

[式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> はそれぞれ同一または異なる炭素数 1~20の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、Yはラジカル反応基、SH基またはその両方を持つ有機基、Z<sup>1</sup> およびZ<sup>2</sup> はそれぞれ同一または異なる水素原子、低級アルキル基または下記一般式(化4)で表される基、mは10,000以下の正の整数、nは1以上の正の整数である]

【化4】

(式中のR<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> はそれぞれ同一または異なる炭 素数1~20の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、 R6 は炭素数1~20の炭化水素基もしくはハロゲン化炭 化水素基、またはラジカル反応基、SH基もしくはその 両方を持つ有機基である)

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の 塩化ビニル系樹脂成形材料において(1)成分として用 いられる塩化ビニル系樹脂には、塩化ビニル単独重合 体、50重量%以上の塩化ビニル単量体と、これと共重合 可能なビニル系単量体との共重合体、またはこれら以外 10 2-n-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、リン酸 の重合体に塩化ビニルをグラフト重合させたグラフト重 合体等が例示されるが、これらの内では塩化ビニル単独 重合体が好ましい。これらの塩化ビニル系樹脂は通常平 均重合度が 300~ 8,000のものが用いられるが、成形性 と機械的物性とのバランスから平均重合度が 700~ 3.0 00のものが好ましい。

【0007】ここで、塩化ビニル単量体と共重合可能な ビニル系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレ ン、ブチレン等のα-オレフィン類; 酢酸ビニル、カブ ロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル 20 等のビニルエステル類;ブチルビニルエーテル、オクチ ルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、フェニル ビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類;エチル アクリレート、nープチルアクリレート、nープチルメ タクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ス テアリルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリ ル酸のエステル類;スチレン、αーメチルスチレン等の 芳香族ビニル類;塩化ビニリデン、フッ化ビニル、臭化 ビニル、塩化プロピレン等のハロゲン化オレフィン類; N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミ 30 ド等のN-置換マレイミド類;アクリル酸、メタクリル 酸、クロトン酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、 無水イタコン酸等のアクリル系誘導体等が挙げられ、こ れらは単独または2種以上の組み合わせで用いられる。 【0008】塩化ビニル単量体とグラフト重合可能な重 合体としては、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合 体、エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体、エチ レン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・エチル アクリレート・一酸化炭素共重合体、エチレン・メチル メタクリレート共重合体、エチレン・プロピレン共重合 体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、ポリウレ タン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、メ チルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、 **アクリロニトリル・ブタジエン・αーメチルスチレン共** 重合体、ポリブチルアクリレート、ブチルゴム、ポリス チレン、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリルゴム 等が挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わ せで用いられる。また、これらは上記塩化ビニル単量体 と共重合可能な不飽和基を1個以上有する単量体と併用 してもよい。

4

【0009】本発明の塩化ビニル系樹脂成形材料に (2)成分として用いられる可塑剤は、上記塩化ビニル 系樹脂と相溶性のあるものであればよく、これには例え ば、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ - n - オクチル (以下、DOPとする) 、フタル酸ジブ チル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル 等のフタル酸エステル類 ; アジピン酸ジブチル、アジピ ン酸ジー n ーヘキシル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族 二塩基酸エステル類;リン酸トリブチル、リン酸トリー トリフェニル等のリン酸エステル類; トリメリット酸ト リー2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリブチル等 のトリメリット酸エステル類 ; ペンタエリスリトールエ ステル、ジエチレングリコールベンゾエート等のグリコ ールエステル類; エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ 油等のエポキシ化油類;アセチルトリブチルシトレー ト、アセチルトリオクチルシトレート、トリーnーブチ ルシトレート等のクエン酸エステル類;テトラーnーオ クチルピロメリテート、ポリプロピレンアジペート、そ の他ポリエステル系可塑剤等が挙げられ、これらは単独 または2種以上の組み合わせで使用される。これらの可 塑剤は上記塩化ビニル系樹脂 100重量部に対して10~2 00重量部、好ましくは30~ 100重量部の範囲で添加され る。これが10重量部未満では軟質塩化ビニル樹脂独特の 柔軟性が得られず、200重量部を超えると可塑剤のブリ ードアウトによって製品の外観を損ねるようになる。 【0010】本発明の塩化ビニル系樹脂成形材料におい て、(3)成分として用いられるアクリル変性ポリオル ガノシロキサンは、前述したように(a)上記一般式 (化3)で表されるポリオルガノシロキサンと、(b) アクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルとこれと 共重合可能な単量体との混合物とを、乳化グラフト共重 合させてなるものである。乳化グラフト共重合に際して の上記両成分 (a) / (b) の添加割合は、重量比で2 /8~8/2、特には4/6~7/3の範囲であること が好ましい。このアクリル変性ポリオルガノシロキサン は上記塩化ビニル系樹脂 100重量部に対して1~ 100重 量部、好ましくは1~50重量部の範囲で使用される。こ れが1重量部未満では抗菌・防カビ効果が不十分であ り、100重量部を超えての使用は添加量に比例して抗菌 ・防カビ効果が向上せず不経済である。 【0011】上記(a)成分の一般式(化3)における R1 、R2 およびR3 は、それぞれメチル基、エチル 基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基やフェニル 基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基 等の炭素数1~20の炭化水素基、またはこれらの炭化水 素基の炭素原子に結合した水素原子の少なくとも1つを ハロゲン原子で置換した炭素数1~20のハロゲン化炭化 水素基であって、それぞれ同一であってもよいし互いに 50 異なっていてもよい。Yはビニル基、アリル基、γ-ア

クリロキシプロピル基、アーメタクリロキシプロピル 基、アーメルカプトプロピル基等のラジカル反応基、S H基またはその両方を持つ有機基である。Z1 およびZ 2 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチ ル基等の低級アルキル基または上記一般式(化4)で表 されるトリオルガノシリル基であって、それぞれ同一で あってもよいし互いに異なっていてもよい。この一般式 (化4) におけるR4 およびR5 はそれぞれ同一または 異なる炭素数1~20の炭化水素基またはハロゲン化炭化 水素基、R6 は炭素数1~20の炭化水素基もしくはハロ 10 ゲン化炭化水素基、またはラジカル反応基、SH基もし くはその両方を持つ有機基であって、炭化水素基または ハロゲン化炭化水素基の具体例は上記R1、R2 および R³ において、ラジカル反応基の具体例は上記Yにおい て、それぞれ示したものと同様である。m は10,000以下 の正の整数、好ましくは 500~ 8,000の範囲の整数であ り、nは1以上の正の整数、好ましくは1~500の範囲 の整数である。

【0012】他方、(b)成分のアクリル酸エステルと しては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレ 20 ート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イ ソブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシ ルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルへ キシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリ ルアクリレート等のアルキルアクリレート;メトキシエ チルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート等のア ルコキシアルキルアクリレート;シクロヘキシルアクリ レート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート 等が挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わ せで使用される。また、このアクリル酸エステルと混合 使用される、アクリル酸エステルと共重合可能な単量体 としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アク リレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレー ト等のヒドロキシ基含有不飽和単量体等が挙げられ、こ れらは単独または2種以上の組み合わせで使用される。 【0013】本発明の塩化ビニル系樹脂成形材料におい て、(4)成分として用いられる抗菌・防カビ剤として は、例えば、2-(4ーチアゾリル) ベンツイミダゾー ル、ペンタクロロフェノール、ペンタクロロフェノール ナトリウム、p-クロローm-キシレノール、デヒドロ 40 ビエチルアミンペンタクロロフェノール、4-クロロー 2-フェニルフェノール、N-(トリクロロメチルチオ) フタラミド、N, N-ジメチル-N'-フェニル (N'-フ ルオロジクロチオ) スルファミド、N-(トリクロロメチ ルチオ)-4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボキシア ミド、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリ ル、ビス (トリーnーブチルスズ) オキサイド、トリブ チルスズラウレート、10,10'ーオキシビスフェノキシア ルシン、チアベンダゾール、N-(フルオロジクロロメチ ルチオ) フタルイミド、N-ジメチル-N'-(フルオロ 50 ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合

ジクロロメチルチオ) スルファミド、2-メトキシカル ボニルアミノベンズイミダゾールフェノール系化合物、 有機硫黄系化合物、有機スズ系化合物、イミダブリン系 化合物等の有機系抗菌・防カビ剤;ゼオライト中の金属 イオンを銀イオンで置換した銀ゼオライト等の無機系抗 菌・防力ビ剤が挙げられ、これらは単独または2種以上 の組み合わせで使用される。これらの抗菌・防力ビ剤は 上記塩化ビニル系樹脂 100重量部に対して 0.1~5重量 部の範囲で使用される。これが 0.1重量部未満では抗菌 ・防カビ効果が不十分であり、5重量部を超えて使用し ても添加量の割りに抗菌・防カビ効果が向上せず不経済 である。

【0014】本発明の塩化ビニル系樹脂成形材料には、 必要に応じて、塩化ビニル系樹脂に一般に使用される、 安定剤、滑剤、改質剤、充填剤、着色剤等を、本発明の 目的を損なわない範囲で添加混合することができる。安 定剤としては、例えば、三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リ ン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、鉛白、 鉛のラウレートまたはステアレート等の鉛系安定剤;ブ チル錫マレエート、オクチル錫マレエート、ジーn-ア ルキル錫メルカプチド、ジーn-アルキル錫ジラウレー ト、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ラウリルメル カプチド、ジーオクチル錫一S、S'ービスー(イソオ クチルーメルカプトアセテート)、ジブチル錫ビスーイ ソオクチルチオグリコレート、ジー (n-オクチル) 錫 マレエートポリマー、ジブチル錫メルカプトプロピオナ ート等の錫系安定剤;カルシウム、カドミウム、バリウ ムまたは亜鉛のラウレートまたはステアレート等の有機 金属塩系安定剤および金属石けん系安定剤;アンチモン メルカプトカルボン酸塩またはエステル塩のようなアン チモン系安定剤: ホスフェート系安定剤: エポキシ化大 豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化油系安定剤; BHT、硫黄、メチレン基等で二量体化したビスフェノ ール等のヒンダートフェノール、サリチル酸エステル、 ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収剤 が挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わせ で使用される。

【0015】滑剤としては、例えば、低分子ワックス、 ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、流動パラ フィン等の脂肪族炭化水素系滑剤;ステアリルアルコー ル等の高級脂肪族アルコール系滑剤;ステアリン酸、パ ルミチン酸、ミリスチン酸等の脂肪酸系滑剤;ステアリ ン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステア ロアミド等の脂肪族アミド系滑剤;モノステアリン酸グ リセリン、ジアミノステアリン酸エチル、ブチルステア レート等の脂肪酸エステル系滑剤; または金属石けん、 シリコーンオイル等が挙げられ、これらは単独または2 種以上の組み合わせで使用される。

【0016】改質剤としては、例えば、エチレン・酢酸

体、塩素化ポリエチレン、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリルゴム等の耐衝撃改良剤;ポリメチルメタクリレート等のゲル化促進剤;アクリロニトリル・ブタジエン・αーメチルスチレン共重合体、メチルメタクリレート・アクリル酸エステル共重合体、メチルメタクリレート・アクリル酸エステル共重合体、その他マレイミドを使用した共重合体等の耐熱改質剤;三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、アンチモン酸ソーダ、リン酸エステルおよびリン酸化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、ヘキサブロモベンゼン等の難燃化剤;部分架橋NBR、アクリルゴム、ポリウレタン等の弾性付与剤;さらには発泡剤、耐電防止剤、界面活性剤、導電性付与剤等の中から任意に選択し、単独または2種以上の組み合わせで使用される。

【0017】充填剤としては、例えば、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト等の炭酸塩系;シリカ、ケイ藻土、酸化チタン等の酸化物系;水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物系;硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の(亜)硫酸塩系;タルク、クレー、マイカ、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩系;カーボンブラック、グラファイト等の炭素系;中空または中実ガラスビーズ、ガラス短繊維、金属繊維、カーボン短繊維、カーボン繊維等の無機繊維系;鉄粉、銅粉等の金属粉系;ボリイミド、シリコーン等の耐熱性樹脂等が挙げられ、これらは1種単独または2種以上の組み合わせで使用される。

【0018】着色剤は従来プラスチックの着色に慣用さ れているものの中から任意のものを選択して用いること、 ができる。このような着色剤としては、例えば、アルミ 30 ニウム粉、ブロンズ粉等の金属粉類、カーボンブラック 等の炭素類、酸化チタン、亜鉛華、べんがら等の酸化物 類、沈降性硫酸バリウム等の硫酸塩類、炭酸カルシウ ム、塩基性炭酸マグネシウム等の炭酸塩類、クレー、群 青等のケイ酸塩類、黄鉛等のクロム酸塩類、コバルトブ ル一等のアルミン酸塩類、紺青等のフェロシアン化合物 類等の無機顔料;トルイジンレッド、パーマネントカー ミンFB、ジスアゾエロー AAA、レーキレッドC等のアゾ 顔料類、フタロシアニンブルー、インダントロンブル ー、キナクリドンレッド等の多環式顔料類、ビクトリア 40 ピュアブルーBOレーキ、アルカリブルートーナー等の染 付レーキ類、アジン顔料類、蛍光顔料類等の有機顔料お よび塩基性染料、酸性染料、油溶染料、分散染料等の染料

\*科が挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わせで使用される。

8

【0019】上記成分からなる本発明の塩化ビニル系樹脂成形材料は、従来の塩化ビニル系樹脂組成物と同様に、スーパーミキサー、リボンブレンダー等の混合機で混合した後、バンバリーミキサー、ミキシングロール、単軸または二軸押出機等により混練し、造粒することができる

#### [0020]

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的態様を実施 例および比較例により説明するが、本発明はこれらの記 載に限定されるものではない。

#### 実施例1~8、比較例1~8

表1および表2に示した配合の各成分(重量部)を容量20リットルのヘンシェルミキサーに投入して混合し、この混合物を3.5インチ、テストロール(2本)を用いて150℃で7分間混練してロールシート成形物を得た。これを鏡面板で挟持して170℃で4分間予熱した後、100kg/cm²の圧力で4分間加圧して120m×120m×1.0mm20の大きさの試料(シート)を作製した。上記混合物100gを3.5インチ、テストロールで混練したときの状態を観察して下記の基準で成形性の評価を行うと共に、得られた各試料について下記の方法で抗菌力およびブリード性の試験を行い、その結果を表1および表2に併記した。(評価基準)

A··問題なく混練できる。

B··多少時間をかければ混練できる。

C…かなりの時間をかければ混錬できる。

D·ロールに巻き付かず混練できない。

90 【0021】試験に使用した各成分の明細および抗菌力 およびブリード性の試験方法は下記の通りである。

### (成分の明細) (1)成分

・塩化ビニル系樹脂: TK-1300 (信越化学工業社製、商品名、平均重合度1300の塩化ビニル単独重合体)

(2)成分

- · DOP
- ・エポキシ化大豆油
- (3)成分
- ・アクリル変性ポリオルガノシロキサン:シャリーヌR (日信化学工業社製、商品名、
- (a) 成分のポリオルガノシロキサンの構造:

【化5】

$$H \circ \begin{pmatrix} CH_{2} \\ | \\ Sio \\ | \\ CH_{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (CH_{2})_{3} & OCOC & (CH_{3}) = CH_{2} \\ | \\ SioH \\ | \\ CH_{3} \end{pmatrix}$$

【0022】(b)成分のアクリル酸エステルとこれと※50※共重合可能な単量体との混合物:

・アクリル酸エステル…メチルアクリレート:98重量% ・アクリル酸エステルと共重合可能な単量体…2-ヒド ロキシエチルメタクリレート: 2重量%

(a)、(b)両成分の配合割合:(a)/(b)=7 /3

#### (4)成分

- 抗菌・防カビ剤A:バクテキラー BM-502 (鐘紡社製
- · 抗菌・防カビ剤 B: ノバロン AG300 (東亜合成化学社 製商品名)
- · 抗菌·防カビ剤C: バイナジン IT-3020 (米国モート ン社製商品名)

【0023】(試験方法の明細)

抗菌力:

[菌銀活]

- 1.Staphylococcus aureus IFO 12732 (黄色ブドウ状球 南)
- 2.Escherichia coli IFO 3301 (大腸菌)

[試験方法] グレーン・ハート・インフュージョン寒天 培地で36℃で24時間培養した試験菌を白金耳で少量採取 \* 20 【表 1】

\*して滅菌分散液に懸濁させ、菌数濃度が約106 個/mlに なるように同じ分散液で希釈して試験菌懸濁液とし、こ れを約50mm×40mm (厚さ:約1mm) の大きさに切断した 試験片の表面に 0.2mlづつ滴下し、滅菌済みのポリエチ レンフィルム (50mm×35mm× 0.1mm) で被覆し、高湿 度、36℃で20時間保持した後、滅菌緩衝生理食塩液で洗 い出して混釈寒天培地法(SCD寒天培地使用)により 生菌数を調べた。なお、分散液としては、黄色ブドウ状 球菌には1/1,000ブイヨン、大腸菌にはリン酸緩衝液を 10 用いた。

10

【0024】・ブリード性:成形品をサンシャインウェ ザオメーターを用いて63℃で 800時間照射したときの表 面のベタツキ状態を観察し、下記の基準で評価した。 (評価基準)

A··全くブリードアウトしていない。

B··僅かにブリードアウトしている。

C…ブリードアウトしている。

D.·かなりブリードアウトしている。

[0025]

|            |         | <b>奥</b>            |     | 施   |         | 例       | <b>9</b> |        |
|------------|---------|---------------------|-----|-----|---------|---------|----------|--------|
| •          | 1       | 2                   | 3   | 4   | 5       | 6       | 7        | 8      |
| (成分:重量部)   |         |                     |     |     |         |         |          |        |
| 塩化ビニル系樹脂   | 100     | 100                 | 100 | 100 | 100     | 100     | 100      | 100    |
| D O P      | 70      | 70                  | 70  | 70  | 30      | 100     | 70       | 70     |
| エポキシ化大豆油   | 3       | 3                   | 3   | 3   | 3       | 3       | 3        | 3      |
| シャリーヌR     | 10      | 20                  | 20  | 50  | 5       | 10      | 10       | 10     |
| 抗菌・防カビ剤A   | 1       | 0.5                 | 4   | 1   | 0.5     | 1       |          |        |
| <i>"</i> B |         |                     |     | •   |         |         | 1        |        |
| " C        |         | 0.                  |     |     |         |         |          | 1      |
| Ca-Zn系安定剤  | 3       | 3                   | 3   | 3   | 3       | 3       | 3        | 3      |
| 重質炭酸カルシウム  | 10      | 10                  | 10  | 10  | 10      | 10      | 10       | 10     |
| (試験結果)     |         |                     |     |     |         |         |          |        |
| 抗菌力試験      |         |                     |     |     |         |         |          |        |
| 1. 大 脇 菌   | 2.5×10° | 2.1×10*             | <20 | <20 | 3.1×10* | 2.3×10° | 2.7×10*  | 2.8×10 |
| 2. 黄色ブドウ球菌 | 2.1×10° | 2.0×10 <sup>a</sup> | <20 | <20 | 2.6×10° | 1.6×10* | 1.9×10°  | 2.2×10 |
| 成 形 性      | Α       | A                   | В   | В   | В.      | Α       | Α        | A      |
| ブリード性      | Α       | Α                   | В   | Α   | Α       | Α       | Α        | Α      |

※ ※【表2】

| 1 :        | 1       |         |         |                     |                     |                     | 12      |                     |  |
|------------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------|---------------------|--|
|            | 比 較:    |         |         |                     | Ż ·                 | · <del>[9</del> ]   |         |                     |  |
|            | 1       | 2       | 3       | 4                   | 5                   | 6                   | 7       | 8                   |  |
| (成分:重量部)   |         |         |         |                     |                     |                     |         |                     |  |
| 塩化ビニル系樹脂   | 100     | 109     | 100     | 100                 | 100                 | 100                 | 100     | 100                 |  |
| D 0 P      | 70      | 70      | 70      | 70                  | 5                   | 210                 | 70      | 70                  |  |
| エポキシ化大豆油   | 3       | 3       | 3       | 3                   | 3                   | 3                   | 3       | 3                   |  |
| シャリーヌR     |         |         | 10      | 10                  | 5                   | 1                   | 0.1     | 110                 |  |
| シリコーンオイル   | _       | 5       |         |                     |                     |                     |         |                     |  |
| 抗菌・防カビ剤A   |         | 1       | 10      | 0.05                | 1                   | 1                   | 1       | 1                   |  |
| Ca-Zn系安定解  | 3       | 3       | 3       | 3                   | 3                   | 3                   | 3       | 3                   |  |
| 重質炭酸カルシウム  | 10      | 10      | 10      | 10                  | 10                  | 10                  | 10      | 10                  |  |
| (試験結果)     |         |         |         |                     |                     | •                   |         |                     |  |
| 抗菌力試験      |         | /       |         | ·                   |                     |                     |         |                     |  |
| 1. 大 腸 菌   | 5.6×10° | 2.9×10* | 2.9×10° | 4.2×10              | 2.2×10 <sup>4</sup> | 4.5×10 <sup>4</sup> | 5.2×10° | 2.3×10 <sup>4</sup> |  |
| 2. 黄色ブドウ球菌 | 5.2×10. | 7.6×10* | 1.2×10* | 8.0×10 <sup>4</sup> | 2.0×10 <sup>4</sup> | 6.0×10 <sup>4</sup> | 5.3×10° | 6.4×10              |  |
| 成 形 性      | В       | D       | D       | A                   | ם                   | В                   | В       | D                   |  |
| -11 - EM   | 10      | n       | Δ       | В                   | Δ                   | D                   | R       | R                   |  |

[0027]

20\*れば、カビの発生や潤滑剤等のブリードアウトによる外

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂成形材料によ\*

観不良を起こさない成形性に優れた成形品が得られる。

## フロントページの続き

## (72)発明者 天野 良三

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式 会社イナックス本社内